

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210504

(P2001-210504A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 F 1/053		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 4 K 0 2 2
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 3 C 18/31	A 4 K 0 2 4
C 2 3 C 18/31		H 0 1 F 41/02	G 5 E 0 4 0
H 0 1 F 41/02		C 2 5 D 7/00	K 5 E 0 6 2
// C 2 5 D 7/00		H 0 1 F 1/04	H
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-15369 (P2000-15369)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 谷口 文丈

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 R-T-B系永久磁石

(57) 【要約】

【課題】 めっきしたR-T-B系永久磁石におけるめっきに含有される水素量を100ppm以下に低減することにより、耐食性に優れるとともに磁気特性の耐熱性を向上したR-T-B系永久磁石を提供する。

【解決手段】  $R_2T_{14}$  B型金属間化合物 (RはYを含む希土類元素の1種または2種以上であり、TはFeまたはFeとCoである) を主相とするR-T-B系永久磁石体表面にめっきを被覆してなるR-T-B系永久磁石であって、前記めっきの水素含有量を100ppm以下にしたことを特徴とするR-T-B系永久磁石。

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R_2Ti_{1-x}B_x$  型金属間化合物 ( $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の1種または2種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である) を主相とする  $R-T-B$  系永久磁石表面にめっきを被覆してなる  $R-T-B$  系永久磁石であって、前記めっきの水素含有量を100ppm以下にしたことを特徴とする  $R-T-B$  系永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は回転機（モータ、発電機）、アクチュエータ、スピーカまたはポンプ等に用いられる、めっきを被覆してなる  $R-T-B$  系永久磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類永久磁石のうち、 $R_2Ti_{1-x}B_x$  型金属間化合物を主相とする  $R-T-B$  系系統結磁石 ( $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の1種または2種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である) は高い磁気特性を有しており、フェライト磁石に次いでコストパフォーマンスに優れることから、近年製造量が大きく伸びている。しかしながら、その主要成分として希土類元素および鉄を多量に含有するために腐食しやすいという欠点を有しており、耐食性を向上するための種々の表面処理が施されて実用に供されている。表面処理膜として、樹脂コーティング、クロメート膜あるいはめっきなどが採用されているが、特に  $Ni$  めっきに代表される金属皮膜をめっきする方法が耐食性および耐腐耗性に優れており多用されている。めっきを被覆した  $R-T-B$  系永久磁石は各種磁石応用製品に組み込まれて使用されるが、近年耐熱仕様のニーズが増大してきている。めっきを被覆した従来の  $R-T-B$  系永久磁石は磁気特性の耐熱性が悪いという問題を有する。すなわち、従来のめっきした  $R-T-B$  系永久磁石が未めっきのものに比べて加熱時の総磁束量の減少率が顕著に大きくなるという問題がある。例えば、後述するように、縦5mm×横3mm×厚0.7mm程度の長方形板状の  $R-Fe-B$  系永久磁石体に  $Ni$  めっきを被覆したものの（バスマンス係数  $P_c=0.42$ ）を作製後、続いて大気中の70℃で所定時間保持後室温まで戻す加熱試験を行った場合、総磁束量の減少率は10%に達するほど大きい。このように、めっきした従来の  $R-T-B$  系永久磁石の加熱時の磁気特性の顕著な劣化は深刻な問題であった。

【0003】 次に、めっきについて説明する。金属皮膜をめっきする方法は大きく電気めっきと無電解めっきに分けられる。電気めっきでは、めっきききめとする金属イオンを含む電解液中で、被めっき体を陰極とし、電着させようとする金属と同じ金属または不溶性の金属

属を電着させることができる。つまり、陰極では  $M^{n+} + ne \rightarrow M$  の反応が起こる。このとき、通常の電気めっきでは  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$  の反応が同時に起こり、水素が発生する。次に無電解めっきについて説明する。無電解めっきで一般に用いられているのは化学還元法という方法である。この原理は、還元剤となる薬品を用いて、金属塩溶液から化学的に金属イオンを析出させることにある。例えばホルマリンを還元剤として用いた無電解めっきの場合、めっき液中では、 $Cu^{2+} + HCHO + 3OH^- \rightarrow HCOO^- + 2H_2O + Cu$  の反応が起こり、被めっき体に  $Cu$  が析出する。また、このとき  $HCHO + OH^- \rightarrow HCOO^- + H_2$  の反応が同時に起こり水素が発生する。本発明者の詳細な調査により、前記めっき時に発生した水素は大気中にも放出されるが、かなりの水素がめっき膜中にも取り込まれることがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者はめっきを被覆した  $R-T-B$  系永久磁石が大きく熱減磁する原因を鋭意調査した。その結果、 $R-T-B$  系永久磁石の熱減磁がめっき中の含有水素量に依存して大きく変化することを発見した。詳細なメカニズムは明らかになっていないが、従来の  $R-T-B$  系永久磁石ではめっき中に水素が100ppm超含まれており、ために自動車の回転機等の如くの高温度環境に保持された状態ではめっき部分が加熱されて水素ガスが顕著に発生し、この顕著に発生した水素に曝露して  $R-T-B$  系永久磁石体の熱減磁が大きくなる問題を発生することがわかってきた。したがって、本発明の課題は、めっきした  $R-T-B$  系永久磁石におけるめっきに含有される水素量を100ppm以下に低減することにより、耐食性に優れるとともに磁気特性の耐熱性を向上した  $R-T-B$  系永久磁石を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、めっきを被覆した  $R-T-B$  系永久磁石の磁気特性の耐熱性が大きく劣化する原因を鋭意研究した。その結果、めっきに含まれる水素が加熱時に放出され、その放出された水素が  $R-T-B$  系永久磁石体に吸収されることと、その磁気特性の耐熱性の劣化との間に相関があることを発見した。上記課題を解決した本発明は、 $R_2Ti_{1-x}B_x$  型金属間化合物 ( $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の1種または2種以上であり、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  である) を主相とする  $R-T-B$  系永久磁石表面にめっきを被覆してなり、かつ前記めっきの水素含有量を100ppm以下に低減した  $R-T-B$  系永久磁石である。

【0006】 めっきの前に通常めっき前処理（酸洗い）を行うが、このめっき前処理の条件は限定されるものではなく、公知の条件を採用することができる。例えば、

行ってもよい。また、無電解めっきを行う場合は活性化処理を行ってもよい。めっきする金属（合金）およびめっきの条件は限定されるものではないが、実用上、N i、N i-P、Cu、Zn、Cr、Snのいずれかの単層皮膜あるいはこれら2種の以上2層以上の多層皮膜なる、電気および/または無電解めっきが好ましい。さらに必要に応じて、前記めっき層の上に電着による樹脂塗装またはクロメート処理（+アルカリ処理）を施してもよく、さらに向上した耐食性および良好な接着性を実現できる。例えば水素含有量が100ppm以下の電気N iめっきを被覆する好適な条件は、電圧が0.5~5Vおよび陰極電流密度が0.01~1.0A/dm<sup>2</sup>であり、より好ましくは電圧が1~3Vおよび陰極電流密度が0.05~0.5A/dm<sup>2</sup>である。N iめっきの処理時間は30~240分間が実用的であるが、所望のN iめっき厚みに応じて適宜延長するのがよい。5V超および1.0A/dm<sup>2</sup>超でN iめっきを行うと、陰極電流効率が下がり、N iの電着に必要でない電荷は水素として放出されて、最終的にN iめっきに取り込まれる水素量が100ppm超となり磁気特性の耐熱性を大きく劣化させる。前記N iめっき条件を下回るとN iめっきの電着効率が顕著に低下するとともに電着したN iめっきが剥離する間隙を発生する。前記電気N iめっき条件によれば、通常平均膜厚で3~50μmのN iめっきを被覆できる。また、めっき液中にサリリン、ブチジオールまたはナオ尿素などの光沢剤、および界面活性剤を所定量添加してもよい。特に、界面活性剤の1種であるラウリル硫酸ナトリウムをめっき液中に0.1~0.5g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）含有することが好ましい。ラウリル硫酸ナトリウムのめっき液中の含有量が0.1g/dm<sup>3</sup>未満では添加効果が認められず、0.5g/dm<sup>3</sup>超ではめっきのつきまわり性が顕著に低下する。本発明者の詳細な検討により、ラウリル硫酸ナトリウムを所定量含むめっき液の表面張力が顕著に低下することめっき膜中へ取り込まれる水素量の低減効果との間に相関があることがわかった。

【0007】R<sub>1</sub>、B型金属間化合物を主相とするR-T-B系希土類焼結磁石体を用いて本発明のR-T-B系永久磁石を構成する場合、主要成分のRとBとTとの合計を100重量%として、R：27~34%、B：0.5~2%、残部Tとすることが好ましい。以下、単に%と記しているのは重量%を示す。さらに、前記R-T-B系希土類焼結磁石体の総重量を100%として、不可避不純物成分として0.6%以下の酸素、0.2%以下の炭素、0.08%以下の窒素、0.02%以下の水素、0.2%以下のCaの含有が許容される。Rとして（Nd、Dy）またはDyまたはPrまたは（Dy、Pr）または（Nd、Dy、Pr）が実用上選択される。R量は27~34%が好ましい。R量が27%未満では保磁力H<sub>c</sub>が大きく低下し、34%を超えると残留磁束密度Brが大きく低下する。B量は0.5~2%が好ましく、0.5%以下では保磁力H<sub>c</sub>が大きく低下する。B量は

はBrが大きく低下する。磁気特性を改善するために、Nb、Al、Co、Ga、Cuの1種または2種以上を適量含有することが好ましい。Nbの含有量は0.1~2%とされる。Nbの添加により焼結過程でNbのほう化物が生成し、結晶粒の異常粒成長を抑制する。Nb含有量が0.1%未満では添加効果が認められず、2%超ではNbのほう化物の生成量が多くなりBrが大きく低下する。Alの含有量は0.02~2%とされる。Al含有量が0.02%未満では添加効果が認められず、2%超ではBrが急激に低下する。Co含有量は0.3~5%とされる。Co含有量が0.3%未満ではキュリ点、N iめっき時の密着性の向上効果が実用上得られず、5%超ではBr、H<sub>c</sub>が低下する。Ga含有量は0.01~0.5%とされる。Ga含有量が0.01%未満ではH<sub>c</sub>の向上効果が認められず、0.5%超ではBrの低下が顕著になる。Cu含有量は0.01~1%とされる。Cuの微量添加はH<sub>c</sub>および耐食性の向上をもたらすが、Cu含有量が1%を超えると添加効果は飽和し、0.01%未満では添加効果が認められない。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。

（実施例1）30%Nd-68.9%Fe-1.1%Bの主要成分組成を有する焼結磁石体を、縦5mm×横3mm×厚み0.7mmの長方形板状に加工した。次に、この加工した磁石体を硝酸2vol.%の酸性水溶液中に2分間浸漬後水洗した。続いて、水洗した磁石体の所定量をバレルに投入後、電流密度：0.1A/dm<sup>2</sup>、電圧：3Vで120分間N iめっきを行った。めっき浴の組成は硫酸ニッケル：240g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）、塩化ニッケル：40g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）、ホウ酸：30g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）であり、浴温は50℃とした。N iめっき後、水洗および乾燥を行い、平均膜厚10μmのN iめっきを被覆した本発明のR-T-B系永久磁石を得た。次に、前記永久磁石のN iめっき膜を剥ぎ取り、付着している磁石体部分を削り落とした。続いて、このN iめっき膜中に含まれる水素量をガスクロマトグラフィー法により測定した。結果を表1に示す。次に、前記本発明の永久磁石（P<sub>c</sub>=0.42）を30個準備した。次に、室温において、各々を総磁束量が飽和する条件で着磁後、総磁束量Φ<sub>1</sub>を測定した。続いて、大気中、70℃の恒温槽内に入炉して1時間保持後10個を取り出し、室温に戻した。また、残りの10個は24時間保持後に取り出し、室温に戻した。そして、それら30個の各々の総磁束量Φ<sub>2</sub>を室温において測定後、下記式により総磁束量の減少率を求めた。結果を表1に示す。なお、表1の結果はそれぞれ10個の平均値である。

総磁束量の減少率（%）=（Φ<sub>1</sub>-Φ<sub>2</sub>）/Φ<sub>1</sub>×100（%）

Φ2：加熱試験後の室温における総磁束量

【0009】（実施例2）めっき浴の組成を硫酸ニッケル：240 g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）、塩化ニッケル：40 g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）、ホウ酸：30 g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）、ラウリル硫酸ナトリウム：0.3 g/dm<sup>3</sup>（g/リットル）とした以外は実施例1と同様にしてR-T-B系永久磁石を製作した。以降は実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

（比較例1）Niめっきの条件を電流密度：2 A/dm<sup>2</sup>、電圧：7Vで30分間とした以外は実施例1と同様にして \*10

\* 比較例のR-T-B系永久磁石を製作した。以降は実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

（比較例2）実施例1で製作した、30%Nd-68.9%Fe-1.1%Bの主要成分組成を有する焼結磁石体を縦5mm×横3mm×厚み0.7mmの長方形板状に加工した磁石体のままの状態で実施例1と同様の加熱試験を行い、総磁束量の減少率を求めた。結果を表1に示す。

【0010】

【表1】

	Niめっき膜の 含有水素量 (ppm)	総磁束量の減少率 (%)		
		1時間 保持後	24時間 保持後	48時間 保持後
実施例1	24	0	0.2	0.6
実施例2	13	0	0.1	0.4
比較例1	124	0.9	4.3	10.3
比較例2	—	0	0.2	0.5

【0011】表1の実施例1、2と比較例1との比較から、Niめっきの含有水素量が100ppm以下のときに総磁束量の減少率が非常に小さくなることがわかる。また、表1の実施例1、2と比較例2との比較から、Niめっきの含有水素量を100ppm以下とした実施例1、2のものがNiめっきを被覆しない比較例2のものと同等の低い総磁束量の減少率を有することがわかる。また、上記加熱試験後の実施例1、2のものは良好な外観を呈しており、比較例1のものと同等以上の耐食性を有することがわかった。実施例1、2のR-T-B系永久磁石の如く、電気Niめっき時に発生する水素量を低減してめっき膜中に取り込まれる水素含有量を100ppm以下、より好ましくは50ppm以下にするために、電気めっき時の電流効率を97%以上、より好ましくは98%以上にした条件を採用することが望ましい。

【0012】上記実施例では、単層の電気Niめっきを被覆した場合を記載したが、本発明はこれに限定されず、例えば電気めっきおよび/または無電解めっきによ

※るNi/Ni<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>層めっきを被覆した場合を包含する。また、例えば電気めっきおよび/または無電解めっきによるNi/Cu/Ni<sub>3</sub>層めっきを被覆した場合を包含する。

【0013】本発明はR-T-B系焼結磁石に限定されず、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物を主相とし、かつ平均結晶粒径が0.01~0.5μmであるR-T-B系焼結加工磁石体にめっきを被覆したものを包含する。あるいはR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物を主相とする主要成分組成に調整して溶製した鋳造合金に熱間加工を施して異方性を付与したR-T-B系永久磁石体にめっきを施したものを包含する。

【0014】

【発明の効果】以上記述の通り、本発明によれば、耐食性に優れるとともに加熱時の磁気特性の劣化が非常に少ないめっきしたR-T-B系永久磁石を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA44 BA07 BA08 BA14  
BA16 BA21 BA25 BA31 BA32  
CA15 DA01  
4K024 AA02 AA03 AA05 AA07 AA09  
AA14 AB01 AB03 AB17 BA01  
BB14 BC07 CA04  
5E040 AA04 AA19 BC01 CA01 HB14  
NN01 NN05  
5E062 CD04 CG07

(19)日本国特許庁(J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-226125

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
C 2 1 D 6/00		B 9269-4K		
C 2 3 C 18/32				
C 2 5 D 3/12				
		7371-5E	H 0 1 F 1/ 04	H

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-61449

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 中山 武典

神戸市西区桃台2-26-2-901

(72)発明者 佐藤 文博

神戸市西区美賀多台1-4-1

(72)発明者 花木 敦司

神戸市東灘区北青木2-10-6

(74)代理人 弁理士 植木 久一

(54)【発明の名称】 高耐食性希土類磁石の製造方法

(57)【要約】

【構成】 N i または N i 合金めっきを施した R E - B - F e 系統結希土類磁石または R E - T M - B 系統間加工希土類磁石 ( R E は希土類元素の1種以上、T M は遷移元素の1種以上を表わす) を、6 0 0 ° C 以上 8 0 0 ° C 未満の温度において真空加熱する。

【効果】 N i または N i 合金めっきを施した希土類磁石を真空加熱することにより、磁石及びめっき層への水素の吸蔵及び磁石の水素脆化を防止して、高耐食性及び高レベルの磁気特性を長期間にわたって維持し得るようになった。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解もしくは無電解NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系焼結加工希土類磁石（REは希土類元素の1種以上、TMは遷移元素の1種以上をそれぞれ表す）を、600℃以上800℃未満の温度において真空加熱することを特徴とする高耐食性希土類磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐食性に優れた希土類磁石を簡単な工程で生産性よく製造する方法に関し、詳細には電解もしくは無電解NiまたはNi合金めっきを施した希土類磁石を真空加熱することにより、耐食性を高めて優れた磁気特性を長期間維持できるようにした高耐食性希土類磁石の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 磁石合金は、大型コンピュータの周辺機器から一般家庭用の各種電気製品等の電気もしくは電子部品用材料として幅広く利用されているが、特に近年におけるコンピュータや電気製品の小型化、高性能化の要求に伴って、磁石合金に対する磁気特性や耐食性等の要求性能はますます高度のものになっている。

【0003】 こうした中においてRE-B-Fe系焼結希土類磁石及びRE-TM-B系焼結加工希土類磁石（REは希土類元素の1種以上、TMは遷移元素の1種以上をそれぞれ表す；以下同じ）は磁気特性に優れたものであると期待されている。ところがこの希土類磁石は、非常に活性の高い希土類元素を含有するばかりでなく、REリッチ相とFeリッチ相が混在する合金であるため、両相間の電位差による局部電池の影響も加わって非常にきびやする。従って実用に当たっては防錆のための表面処理が不可欠となり、たとえばNiやZnなどの金属、或いはそれらの合金をめっきする方法；りん酸塩処理やクロメート処理等の化成処理を施す方法；浸漬法やスプレー法等によりエポキシ樹脂やアクリル系樹脂等の樹脂コーティングを施す方法等が提案されている。これらの中でもとくに汎用されているのは、複雑な設備を要することなく比較的安価に実施することのできるNiめっきあるいはNi-P等のNi合金めっき法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらNi等の金属もしくは合金をめっきする方法では、必ずしも満足いくめっき密着性および耐食性は得られない。その理由の1つは次の様に考えることができる。即ち、これらの希土類磁石は水素吸収性が高く、水素吸収によって脆化する性質があるので、NiまたはNi合金めっき法を採用するに、希土類磁石中にめっき時に発生する水素が

2

を起こして耐食性を維持できなくなるものと考えられる。こうした問題を回避するため、蒸着めっき等の気相めっき法も提案されているが、この方法ではめっき層のピンホール欠陥が耐食性向上の大きな障害となる。

【0005】 また浸漬法やスプレー法等によって樹脂コーティングを施す方法でも、十分な密着性と耐食性は得られ難く、しかも磁石表面に均一な樹脂コーティング被膜を形成することは困難であって、特に磁石のエッジ部は耐食性不足となり易く、この部分を起点として腐食が進行する。本発明は上記の様な状況に着目してなされたものであって、その目的は、水素吸収等の問題を生じることなく、優れた磁気特性を長期的に維持し得る様な高耐食性希土類磁石を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決することのできた本発明の構成は、NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系焼結加工希土類磁石を600℃以上800℃未満の温度にて真空加熱するところに要旨を有するものである。

## 【0007】

【作用】 本発明に係る高耐食性希土類磁石の製造方法は、NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系焼結加工希土類磁石を、600℃以上800℃未満の温度において真空加熱するものである。

【0008】 即ち、めっき処理後に真空加熱を施すことにより、めっき工程で基材の磁石中に、またはめっき層中に吸収された水素を追い出し、例えば永年の使用の途中でメッキ層中の水素が磁石中に拡散するのを防ぎ、磁石界面の水素脆化を防ぐものである。これによってNiまたはNi合金めっきによる耐食性を更に高めると共に、希土類磁石の高磁気特性を維持することができる。まず希土類磁石の表面に施されるNiまたはNi合金めっきとしては、後に真空加熱するの相当量の水素発生を伴う電解めっきであっても採用できるが、もちろん無電解めっきの採用を排除するものではない。

【0009】 ここで採用される電解めっき法としては特に限定されるものではないが、例えば市販のワット浴もしくはその改良品である種々のNiめっき浴、あるいはNi-P、Ni-B等の合金めっき浴を用いて行うことができる。めっき浴のpHや電流密度等のめっき条件は、めっき効率や目耀つき厚さ等に応じて適宜選択すればよい。また無電解めっき法を採用する場合についても、通常の無電解めっき浴、あるいはNi-P、Ni-B、Ni-W-P等の無電解Ni合金めっき浴を使用すればよい。

【0010】 該NiまたはNi合金めっき層の好ましい厚さは、0.1μm以上10μm以下であり、適当な厚さを選択すればよい。

10

20

30

40

が得られ難くなる。また厚過ぎる場合には、耐食性はそれ以上改善されず不経済であるばかりでなく、めっき応力の増大によってめっき密着性が悪くなる恐れがでてくる。

【0011】上記の如く電解もしくは無電解NiまたはNi合金を施した希土類磁石に真空加熱を施すことによって、めっき工程で基材の磁石中またはめっき層中に吸蔵された水素を追い出すことができる。このため、例えば永年の使用の途中でめっき層の水素が磁石中に拡散することを抑制し、めっき界面での水素脆化やそれに伴うめっき割れやめっき剥離を防いで優れた耐食性を維持することができる。また磁石の磁気特性の劣化を抑制することができ、高磁気特性を維持することができる。

【0012】真空加熱方法としては、特に限定されるものではなく、一般に金属の焼鈍に使用される真空焼鈍炉における加熱でよい。またその真空排気能力は、上記NiまたはNi合金表層の酸化を抑制できる程度の能力があればよい。

【0013】真空加熱の温度は600℃以上800℃未満の範囲にする必要がある。600℃未満では磁石及びめっき層中の水素を十分に追い出すことができず、また800℃以上では希土類磁石の溶体化が急速に進み、組織が変化するため磁気特性を劣化させてしまい適切ではない。加熱時間は、真空加熱の温度、真空度等の諸条件に伴い適宜決定すればよいが、好ましくは20分以上加熱することが水素の追い出しを十分にすす上で望ましい。また、真空加熱処理後、上記めっきの表面に更にクロメート処理等の化成処理や有機コーティング処理等を施してさらに耐食性を高めることも勿論可能である。

【0014】次に本発明で使用されるRE-B-Fe系焼結希土類磁石及びRE-TM-B系焼結希土類磁石について説明する。まずRE-B-Fe系焼結希土類磁石は、希土類元素の少なくとも1種とB及びFeを必須元素として含むものであり、REで示される希土類元素としては、Pr, Nd, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Lu, Yなどを挙げることができ、これらは単独で使用してもよく或は必要により2種以上を併用することもできる。上記希土類元素の中でも特に好ましいのはPrとNdである。

【0015】これらRE-B-Fe系焼結希土類磁石中に占めるREの好ましい含有量（以下、特記しない限り原子％を意味する）は8～30％であり、8％未満では十分な保磁力が得られにくく、30％を超えると残留磁束密度が不足気味となる。またBの好ましい含有率は2～28％であり、2％未満では十分な保磁力が得られにくく、一方28％を超えると残留磁束密度が不十分となる。Feは40～90％の範囲が好ましく、40％未満では保磁力が不足気味となる。一方90％を超えると、

【0016】尚上記RE-B-Fe系焼結希土類磁石においては、Feの一部をCoやNiで置換することもできる。しかしCoの置換量が多くなり過ぎると高保磁力が得られにくくなるので、Feに対する置換量は50％以下に抑えるべきであり、またNi置換量が多くなり過ぎると残留磁束密度が低下する傾向があるので、Feに対する置換量は8％以下とすべきである。更にこの磁石には、他の元素として以下に示す様な元素の1種以上をFeに置換して含有させることによって保磁力を更に高めることが可能である（但し、2種以上を併用する場合の許容含有量は、各添加元素のうち最大値を示すものの含有量と上限とする）。

【0017】Al: 9.5％以下、Ti: 4.5％以下、V: 9.5％以下、Cr: 8.5％以下、Mn: 8.0％以下、Bi: 5.0％以下、Nb: 9.5％以下、Ta: 9.5％以下、Mo: 9.5％以下、W: 9.5％以下、Sb: 2.5％以下、Ge: 7.0％以下、Sn: 3.5％以下、Zr: 5.5％以下、Ni: 9.0％以下、Si: 9.0％以下、Zn: 1.1％以下、Hf: 5.5％以下、

【0018】次にRE-TM-B系焼結希土類磁石は、Yを含む希土類元素（RE）の少なくとも1種と遷移元素（TM）およびBを必須元素として含むものであり、REとしては前記RE-B-Fe系焼結希土類磁石の構成元素として挙げたものが再び例示されるが、これらのうち最も高い磁気的性質はPrを用いたときに得られ易い。従って実質的にはPrのみ、もしくはREのうち50％以下がPrであるものが好ましい。またDyやTb等の重希土類元素を少量併用することは、保磁力の向上に有効である。

【0019】該RE-TM-B系焼結希土類磁石全量中に占めるREの好ましい含有量は、8～25％、より好ましくは10～20％、更に好ましくは12～18％の範囲である。REとTMおよびBを基本成分とする磁石の主相はRE<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B（たとえばPr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B）であるが、REが不足すると上記の主相が形成されず、α鉄と同一構造の立方晶組織となるため良好な磁気的特性（特に保磁率）が得られにくく、他方、REが多過ぎると非磁性のREリッチ相が多くなると残留磁束密度が低下傾向を示す様になる。

【0020】次にBの含有量は、2～8％、より好ましくは4～6％が適当である。B量が不足する場合はRE-Fe系の菱面体となるため満足な保磁力が得られにくく、逆に多過ぎるとたとえば非磁性のRE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が析出して残留磁束密度が低くなる。

【0021】TMは40～90％、より好ましくは65～90％が適当であり、TM量が不足すると残留磁束密度が低くなり、また多過ぎると保磁力が不十分となる。尚、TMの最も好ましい代表的ものはFeであるが、その

る。Coは磁石のキュリー点を上げるのに有効であり、基本的には主相のFeサイトを置換してRE<sub>2</sub>Co<sub>11</sub>Bを形成するが、この化合物は結晶異方性磁界が小さく、Coの代替量が多くなるにつれて磁石全体としての保磁力が低下するので、Feの50%以下、より好ましくは20%以下に抑えるのがよい。またNiの代替量が多くなると残留磁束密度が低下する傾向があるので、Feの8%程度以下に抑えることが望まれる。

【0022】RE-TM-B系熱間加工希土類磁石の基本的構成元素は上記の通りであるが、必要により更に他の元素としてAg, Au, Al, Cu, Ga, Sn, Pt, Zn等の1種以上を含有させることにより保磁力を更に高めることができ、その効果は0.2%以上の添加で有効に発揮される。しかし多過ぎると非磁性の粒界相が増加して磁気特性の低下を招くので2%以下に抑えるべきである。

【0023】上記元素の中でも特にAg, Au, Al, Cu, Pt, Sn, Znは結晶組織を微細化し、後述するような異方性付与のための熱間加工に伴う表面劣化層の生成を抑制する作用があり、例えば3mm程度の薄肉形状のものであっても優れた磁気特性を持った磁石を与えるという効果を発揮する。

【0024】かくして得られるRE-TM-B系合金を、好ましくは800℃以上の温度で熱間加工して配向させると、異方性の永久磁石が得られる。尚、このRE-TM-B系熱間加工希土類磁石は、耐食性や磁気特性において前述のRE-B-F系焼結希土類磁石よりも優れた効果を有しているので特に好ましい。

【0025】本発明では、上記のようなNiまたはNi合金めっきを施したRE-B-F系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系熱間加工希土類磁石を、600℃以上800℃未満の温度において真空加熱することにより、高耐食性の永久磁石を簡単な工程で得ることができる。以下実施例により本発明を更に詳説するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨の範囲内で変更実施することは全て本発明の技術的範囲

に包含される。

【0026】

【実施例】

実施例1

純度99.9%の鉄粉、純度99.9%のフェロボロン合金および純度99.7%以上のNdを原料とし、これらを配合して高周波溶解した後水冷鋳造型を用いて鋳造し、組成がNd<sub>4</sub>B<sub>7</sub>Fe<sub>8</sub>の鋳塊を得た。この鋳塊をスタンブミルで粗粉砕した後ボールミルで微粉砕し、粒径が2.8~8μmの微粉末を得た。この微粉末を金型に装入して、10Koeの磁界中で配向させると共に1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

【0027】この成形体を、Ar雰囲気中1000℃で1時間焼結した後放冷し、その後Ar雰囲気中600℃で2時間時効処理することにより希土類磁石を得た。得られた磁石より20mm×30mm×3mmサイズの試験片を切り出し、表面研磨(No.150)及びアセトン脱脂後、表1に示すNiめっき及び真空加熱を実施した。また電解めっきは従来法に準拠し、ワット浴を用いて電流密度8A/dm<sup>2</sup>でNiめっきを行なった(めっき厚さ:13μm)。無電解めっきは市販の無電解Ni-Pめっき浴(奥野製薬製「トップニコロン」)を用いて行った(めっき厚さ:12.5μm)。

【0028】上記めっき処理の後夫々着磁処理を行ない、下記の初期磁気特性を有する供試材を得た。

残留磁束密度(B<sub>r</sub>)=12.5KG

保磁力(H<sub>cb</sub>)=12.0Koe

エネルギー積(BH)<sub>max</sub>=35.0MGOe

得られた各供試材について下記の方法で耐食性試験を行なった。

(耐食性試験) 供試材を125℃×85%RHの恒温恒湿雰囲気中50時間放置した後、肉眼(目視観察)、および磁気特性を調べた。結果を表1に一括して示す。

【0029】

【表1】



		Ni または Ni 合金 めっき処理	真空加熱条件	耐食性試験後の外 観観察	耐食性試験後の磁気特性		
					Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) max. (MG0e)
実 施 例	1	電解Niめっき	600℃×0.4h	○	12.5	12.0	35.0
	2	電解Niめっき	650℃×1h	○	12.5	12.0	35.0
	3	電解Niめっき	720℃×0.35h	○	12.5	12.0	35.0
	4	無電解Ni合金めっき	780℃×0.35h	○	12.5	12.0	35.0
	5	無電解Ni合金めっき	620℃×0.8h	○	12.5	12.0	35.0
比 較 例	1	電解Niめっき	580℃×1h	○	12.0	11.8	29.0
	2	無電解Ni合金めっき	550℃×2h	○	12.2	12.0	31.0
	3	電解Niめっき	810℃×0.4h	○	12.2	11.9	31.0

外観評価基準 ○: 変化無し、×: 赤錆発生

【0030】表1からも明らかであるように、本発明の規定要件を満たす実施例1〜5では耐食性試験後の外観変化及び磁気特性の低下は全く見られないのに対し、比較例1〜3では外観変化こそ見られないものの、磁気特性が著しく低下している。

【0031】実施例2

純度99.9%の電解鉄と純度99.9%のフェロボロンおよび純度99%以上のPrを原料とし、これらを配合した後高周波溶解し、更に水冷銅型を用いて表2に示す組成の鋳塊を得た。この鋳塊を切断して鉄製カプセルに封入し、950℃にて全圧下率76%の熱間圧延を\*

行なった後、1000℃×6時間および480℃×2時間の条件で熱処理することにより、表2に示す磁気特性の希土類磁石を得た。この磁石より20mm×30mm×3mmの試験片を切り出し、表面研磨(N0.150)およびアセトン脱脂の後、実施例1と同様にして表3に示す様にNiまたはNi合金めっき及び真空加熱を施し、以下実施例1と同様にして着磁処理および耐食性試験を行なった。結果を表3に示す。

【0032】

【表2】

試料No.	組 成 (原子%)	磁気特性		
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) max (MG0e)
A	Pr9%-Nd6%-Fe79%-B5%-Ag1%	13.2	16	41
B	Pr15%-Fe73%-Co6%-B5%-Au2%	12.7	16	38
C	Pr8%-Nd7%-Fe78%-B5%-Pt2%	12.7	19	37
D	Pr8%-Nd7%-Fe79.5%-B5%-Sn0.5%	13.4	16	43

【0033】

【表3】

( ) 内は 磁石の No.	Ni または Ni 合金 めっき処理	真空加熱条件	耐食性試験後の外 観観察	耐食性試験後の磁気特性		
				Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) max (MG0c)
実施例	1 (A)	電解Niめっき	○	12.5	12.0	35.0
	2 (A)	無電解Ni合金めっき	○	12.5	12.0	35.0
	3 (B)	電解Niめっき	○	12.5	12.0	35.0
	4 (C)	無電解Ni合金めっき	○	12.5	12.0	35.0
	5 (D)	電解Niめっき	○	12.5	12.0	35.0
	6 (D)	無電解Ni合金めっき	○	12.5	12.0	35.0
比較例	1	電解Niめっき	○	12.0	11.8	29.0
	2	無電解Ni合金めっき	○	12.2	12.0	31.0
	3	電解Niめっき	○	12.2	11.9	31.0

外観評価基準 ○：変化無し、×：赤錆発生

【0034】表3から明らかなように、本発明の規定要件を満たす実施例1～6では耐食性試験後の外観劣化および磁気特性の低下は全く認められないのに対し、真空加熱条件が本発明の規定要件を満たさない比較例1～3では、磁気特性の低下が著しい。

【0035】

\*【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、Ni または Ni 合金めっきを施した希土類磁石を600℃以上800℃未満の温度にて真空加熱することによって耐食性を著しく高めることができ、優れた磁気特性を長時間維持する高耐食性の希土類磁石を提供し得ることになった。

\*40

フロントページの続き